

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
 (11) **DE 3039487 A1**

(51) Int. Cl. 3:

G 01 N 25/14

G 01 N 33/22

G 01 N 33/28

G 01 N 33/42

(21) Aktenzeichen: P 30 39 487.7
 (22) Anmeldetag: 18. 10. 80
 (23) Offenlegungstag: 19. 5. 82

(14) **Anmelder**

Compagnie Française de Raffinage S.A., Paris, FR;
 Leybold-Heraeus GmbH, 5000 Köln, DE

(16) **Vertreter**

Leineweber, J., Dipl. Phys., Pat.-Ass., 5000 Köln

(24) **Erfinder:**

Goupil, Jean, 76610 Le Havre, FR; Mouton, Marcel, 76600
 Le Havre, FR; Fischer, Willi, 6453 Seligenstadt, DE

(50) **Rechercheergebnis gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG:**

DE-AS 11 58 729
 DE-OS 15 98 265
 DE-Z: GIT Fachz. Lab. 11. Jg., H. 9, Sept. 1967, S. 856, 857;
 DE-Buch: E. Krell: Handbuch der Laboratoriums-
 Destillation, Berlin 1958, S. 248-259;

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Untersuchung von hochsiedenden Produkten durch Destillation****DE 3039487 A1**

80.024

COMPAGNIE FRANÇAISE DE RAFFINAGE SA, Paris,

5 und

LEYBOLD-HERAEUS GMBH, Köln-Bayental

Verfahren und Vorrichtung zur Untersuchung von
10 hochsiedenden Produkten durch Destillation

ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Untersuchung von hochsiedenden Produkten
durch Destillation, dadurch gekennzeichnet, daß ein
15 an sich bekanntes, kontinuierlich ablaufendes Kurzweg-
Destillationsverfahren angewendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
aus einem Vorratsgefäß (11) über eine Dosierpumpe (16)
20 und ein Überströmventil (22) zugeführtes Rohprodukt dem
Kurzweg-Destillationsverfahren unterworfen wird und daß
mindestens ein Teil dieser der Zuführung des Rohproduktes
dienenden Bauteile, die Kurzweg-Destillationsanlage,
der Destillatauslauf und der Rückstandsauslauf unabhängig
25 voneinander beheizt und wahlweise auf unterschiedliche
Temperaturen eingestellt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß das Rohprodukt mit einem Rollenwischersystem auf der
30 Verdampferfläche der Kurzweg-Destillationsanlage verteilt
wird.
4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach
Anspruch 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch eine an sich
bekannte Kurzweg-Destillationseinrichtung (1).
- 35 5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
zur Einspeisung des Rohproduktes in die Kurzweg-
Destillationseinrichtung (1) ein Vorratsgefäß (11), eine
Dosierpumpe (16) und eine mit einem Überströmventil (22)
ausgerüstete Zuführungsleitung (21) vorgesehen sind. /2

- 2 -

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die der Einspeisung des Rohproduktes dienenden Bauteile 5 (11, 16, 21) gemeinsam beheizbar sind.
7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorratsgefäß (11), die Dosierpumpe (16) und 10 die Zuführungsleitung (21) jeweils mit hintereinander geschalteten Heizmänteln (12, 17, 25) ausgerüstet und mit einem Heizthermostaten (26) verbunden sind.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch 15 gekennzeichnet, daß die Kurzweg-Destillationseinrichtung, der Destillatauslauf und der Rückstandsauslauf mit voneinander getrennten Heizmänteln versehen sind und daß diesen Heizmänteln jeweils ein unabhängiger Heizthermostat zugeordnet ist.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch 20 gekennzeichnet, daß das Vorratsgefäß (11) mit einer Meßbürette zur schnellen und exakten Bestimmung des Dosierstromes ausgerüstet ist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch 25 gekennzeichnet, daß dem Destillatauslauf und dem Rückstandsauslauf jeweils eine Sammelkammer mit einem Karussell für mehrere Probengläser zugeordnet sind.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch 30 gekennzeichnet, daß die Kurzweg-Destillationseinrichtung (1) mit einem Rollenwischsystem (3) zur Verteilung des Rohproduktes auf der Verdampferfläche ausgerüstet ist.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch 35 gekennzeichnet, daß der der Evakuierung der Kurzweg-Destillationseinrichtung dienende Pumpstand sowie die Versorgungs-, Kontroll- und Meßgeräte gemeinsam in einem Schrank (53) untergebracht sind und daß der Destillations- teil an einer Seitenwand des Schrankes montiert ist.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem Destillationsteil Schutzbügel (56) zugeordnet sind.

- 3 -

80.024

5 COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE SA, Paris,
und
LEYBOLD-HERAEUS GMBH, Köln-Bayental

10 Verfahren und Vorrichtung zur Untersuchung von
hochsiedenden Produkten durch Destillation

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Untersuchung von
hochsiedenden Produkten durch Destillation. Außerdem bezieht
15 sich die Erfindung auf eine für die Durchführung dieses
Verfahrens geeignete Vorrichtung. Unter hochsiedenden
Produkten sollen insbesondere Erdöl, Kohleöl, Bitumen,
Asphalt u. dgl. verstanden werden.

20 Die bisher z. B. in den Mineralöllabors angewandten
Destillationsmethoden erlauben, Destillatfraktionen mit
einem atmosphärischen Siedepunkt bis 500° C zu erzeugen.
Dabei wird durch den Anschluß einer Vakuumpumpe der Druck
in der Apparatur so weit erniedrigt, daß der Siedepunkt an
25 die untere Grenze der Zersetzungstemperatur abgesenkt wird.
Da aus physikalischen Gründen bei diesem Destillationsvorgang
der Druck nicht weiter gesenkt werden kann, sind die noch
höher siedenden Anteile nicht mehr durch Destillation zu
gewinnen. Abgesehen davon, daß zur Erzeugung eines Siede-
30 schnittes zwischen ca. 450 und 500° C der Rückstand sich
bereits deutlich zersetzt, wird bei noch höherer Temperatur
auch das Destillat thermisch so weit geschädigt, daß keine
reproduzierbaren Verhältnisse mehr gegeben sind. Über einen
atmosphärischen Siedepunkt von 500° C ist man deshalb bisher
35 nicht hinausgegangen. Damit verbleiben im Rückstand dieser
Destillationen wesentliche Anteile, die einer weitergehenden
Untersuchung entzogen werden.

- 4 -

5 Ein weiterer Nachteil der in Mineralöllabors gebräuchlichen Destillationsmethode besteht darin, daß diese diskontinuierlich abläuft. Soll bei dieser vorbekannten Destillation zur Erzeugung von größeren Destillatmengen der Blaseninhalt vergrößert werden, dann ergeben sich längere Destillations-
10 zeiten. Die damit verbundenen größeren Schichthöhen führen zu ungünstigen Temperaturprofilen in der Flüssigkeit. Das Ergebnis ist eine stärkere Zersetzung und ein früheres Abknicken der Siedekurve. Damit ergibt sich eine Abhängigkeit des Destillationsergebnisses vom Blaseninhalt.

15 20 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Untersuchung von hochsiedenden Produkten durch Destillation anzugeben. Insbesondere sollen Anteile dieser Produkte mit atmosphärischen Siedepunkten von über 500° C noch als Destillat gewonnen werden können.

25 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Destillation des Produktes ein an sich bekanntes, kontinuierlich ablaufendes Kurzweg-Destillationsverfahren angewendet wird. Der besondere Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß der Druck so weit erniedrigt werden kann, daß auch Anteile mit einem atmosphärischen Siedepunkt von bis zu 700° C noch zersetzungsfrei als Destillat gewonnen werden können. Der Grund dafür liegt darin, daß beim Kurzweg-Destillationsverfahren das Produkt auf einer beheizten 30 Fläche als dünner, ständig bewegter Film ausgebreitet wird. Der Dampf schlägt sich an einem im kurzen Abstand davon angeordneten Kondensator nieder. Die Verweilzeit des Produktes auf der Verdampferfläche beträgt dadurch nur einige Sekunden und ist damit so kurz, daß der Rückstand sich nicht zersetzt.

35 Die in ihrer Struktur unveränderten Rückstandsanteile stehen damit für weitergehende Untersuchungen zur Verfügung. Beim Kurzweg-Destillationsverfahren ist darüberhinaus wegen der kontinuierlichen Fahrweise das Ergebnis von der insgesamt durchgesetzten Menge unabhängig.

- 5 -

5 Eine erfindungsgemäße Weiterbildung des Verfahrens besteht darin, daß aus einem Vorratsgefäß über eine Dosierpumpe und ein Überströmventil zugeführtes Rohprodukt dem Kurzweg-Destillationsverfahren unterworfen wird und daß mindestens ein Teil dieser der Zuführung des Rohproduktes dienenden

10 Bauteile, die Kurzweg-Destillationsanlage, der Destillat-auslauf und der Rückstandsauslauf unabhängig voneinander beheizt und wahlweise auf unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden. Dieses Verfahren erlaubt es, nacheinander eine Mehrzahl von Destillationen bei definierten Temperatur-

15 verhältnissen vorzunehmen. Die Siedetemperatur kann z. B. dabei schrittweise jeweils um 20° C erhöht werden. Die Auswertung erfolgt in der Weise, daß der prozentuale Anteil einer einzelnen Destillatfraktion gegen die Temperatur aufgetragen wird.

20 Vorteilhaft ist außerdem, das Rohprodukt mit einem Rollen-wischsystem auf der Verdampferfläche der Kurzweg-Destilla-tionsanlage zu verteilen. Derartige Rollensysteme mit vorzugsweise glatten, radial mit Spiel gelagerten Rollen haben den Vorteil, daß sie sich der Stärke der auf der Verdampferfläche befindlichen Produktschicht besser anzu-passen vermögen und daß die Verweilzeit des Produktes auf dem Wischsystem selbst in der gleichen Größenordnung liegt wie die Verweilzeit des Produktes auf der Verdampferfläche, die Rollen also einen hohen Selbstreinigungseffekt haben.

25

30 Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung sollen anhand von in den Figuren 1 und 2 dargestellten Ausführungs-beispielen für Vorrichtungen zur Durchführung des erfindungs-gemäßen Verfahrens erläutert werden. -

35 Bei dem in Figur 1 dargestellten Fließschema ist die an sich bekannte Kurzweg-Destillationseinrichtung mit 1 bezeichnet. Sie umfaßt einen Glaszyylinder 2, die Rollenwischer 3 und die konzentrisch eingebaute Kühlwendel 4. Die Rollenwischer

- 6 -

bewirken die gewünschte Filmverteilung auf der Innenwand
5 des Glaszyinders 2. Sie werden von außen über eine
vakuumdichte Durchführung von einem Getriebemotor 5 ange-
trieben. Die Rollen selbst sind glatt und mit radialem Spiel
gelagert.

10 In Höhe der Rollenwischer 3 ist der Glaszynder 2 doppel-
wandig gestaltet und bildet dadurch einen Heizmantel 6. Der
Heizmantel 6 ist an den Ölumwälzthermostaten 7 angeschlossen.
Vorlauf- und Rücklauftemperatur des Heizmediums werden mit
Hilfe der Temperaturmeßgeräte 8 und 9 überwacht.

15 Zur Bevorratung und Temperierung des Rohproduktes dient ein
Vorratsgefäß 11, das ebenfalls doppelwandig ausgebildet ist
und dadurch einen Heizmantel 12 aufweist. In das Vorrats-
gefäß 11 ist eine Meßbürette 13 mit einem Schwimmer 14
eingebaut. Die Meßbürette 13 ist in zwei Stellungen im
20 Konus 15 einsetzbar. In einer Stellung steht der die Bürette
umgebende Vorrat mit ihrem Inneren in Verbindung. In dieser
Stellung füllt sich die Bürette mit Rohprodukt. In der
anderen Stellung ist der Innenraum der Bürette vom Roh-
produktvorrat getrennt. In dieser Stellung steht nur der
25 Büretteninhalt mit der sich an das Vorratsgefäß 11 anschlie-
ßenden, als Zahnradpumpe ausgebildeten Dosierpumpe 16 in
Verbindung. Mit Hilfe des Schwimmers 14 und der Meßskala 18
auf der Bürette 13 kann in der letztgenannten Stellung der
Durchsatz pro Zeiteinheit schnell und exakt bestimmt werden.
30 Auch die Dosierpumpe 16 ist mit einem Heizmantel 17
versehen.

Über die Leitung 21 erfolgt die Zuführung des Rohproduktes
35 von der Dosierpumpe 16 in die Kurzweg-Destillationseinrich-
tung 1. In diese Leitung 21 ist ein einstellbares Überström-
ventil 22 eingebaut. Mit Hilfe dieses Ventils kann die
Fördermenge an die unterschiedlichen Viskositätsverhältnisse

- 7 -

des Produktes angepaßt werden. Zur Überwachung des Förderdruckes und der Rohprodukttemperatur sind die Instrumente 23 und 24 vorgesehen.

Auch die Leitung 21 weist über ihrer gesamten Länge einen Heizmantel 25 auf. Dieser Heizmantel 25, der Heizmantel 17 der Dosierpumpe 16 und der Heizmantel 12 des Vorratsgefäßes 11 sind durch Leitungen derart miteinander verbunden, daß sie vom Heizmedium des Umlötzthermostaten 26 nacheinander durchströmt werden. Der Anzeige der Temperatur dieses Thermostaten dient das Meßinstrument 27. Die gewählte Ausführung der Begleitheizung im gesamten Einlaßbereich sichert die für die Förderkonstanz erforderliche Viskositätskonstanz des Produktes über die gesamte Destillationszeit und die Reproduzierbarkeit.

Beim dargestellten Ausführungsbeispiel sind zwei weitere Thermostaten 31 und 32, jeweils mit Temperaturmeßinstrumenten 33 und 34, vorgesehen, mit denen der Auslaufstutzen 35 für das Destillat und der Auslaufstutzen 36 für den Rückstand separat temperiert werden. Dazu sind beide Auslaufstutzen 35 und 36 jeweils wieder mit Heizmänteln 37 und 38 ausgerüstet. Das Heizmedium des Thermostaten 32 durchströmt darüberhinaus die zentrale Wendel 4 des Kurzwegverdampfers 1.

An die Auslaufstutzen 35 und 36 sind vorzugsweise aus Glas bestehende Sammelkammern 41 und 42 zur Aufnahme der Produkte angeschlossen. In den Sammelkammern ist jeweils ein von außen betätigbares Karussell 43 bzw. 44 untergebracht. In jedes der Karusselle sind eine Mehrzahl von Probenröhrchen 45 einsetzbar, so daß mehrere Fraktionen ohne Unterbrechung der Destillation abgenommen werden können.

Der Evakuierung der Destillationsanlage dient ein Vakuumpumpstand 46, bestehend aus einer Diffusionspumpe 47 und einer Vorpumpe 48. Den Vakuumpumpen vorgeschaltet ist eine Tiefkühlafalle 49. Der vom Pumpstand 46 erzeugte Druck ist mit Hilfe des Druckmeßinstrumentes 51 kontrollierbar. /8

- 8 -

5 Zur Durchführung einer Destillation werden die Apparatur zunächst evakuiert, die Temperaturen in den verschiedenen Heizmänteln auf die erforderlichen Werte aufgeheizt und das Rohprodukt in das Vorratsgefäß 11 eingefüllt. Sind die gewünschten Temperaturwerte, z. B. 50 bis 120° C im
10 Einlaßbereich, 70 bis 150° C am Rückstandsauslauf, 20 bis 90° C am Destillatauslauf und 50 bis 300° C im Verdampf-
15 mantel 6, erreicht, dann werden die Dosierpumpe 16 und der Rollenwischer 3 eingeschaltet. Der Förderdruck sollte ca.
20 2 bar betragen. Mit Hilfe der Meßbürette, der Dosierpumpe und des Überströmventils wird die gewünschte Fördermenge
25 eingeregelt und aufrechterhalten.

Die während der Anfahrphase und während der Zwischenläufe anfallenden Destillat- und Rückstandsanteile werden für das
20 Destillationsergebnis nicht berücksichtigt. Wenn sich alle Betriebsparameter im Gleichgewicht befinden, werden durch Drehen an den Karussellen 43 und 44 neue Probengläser 45 in Position gebracht und die Zeit registriert. Nach einer
25 entsprechenden Destillationsdauer, z. B. von 40 min, werden die ursprünglichen Vorlagen wieder in Position gebracht, die Temperatur um beispielsweise 20° C erhöht und nach Wieder-
30 einstellung der Gleichgewichtsbedingungen neue Produktvorlagen in Position gebracht. In dieser Weise wird die Temperatur jeweils schrittweise erhöht und eine neue Fraktion gesammelt. Infolge der Beheizung der Auslaufstutzen ist ein vollständiges Auslaufen des Destillats und des Rückstandes sichergestellt.

35 Mit Hilfe der angeschlossenen Meßinstrumente werden in regelmäßigen Abständen Durchsatz, Temperatur und Druck kontrolliert. Nachdem die letzte Fraktion gesammelt wurde, werden die Förderpumpe und die Heizungen abgeschaltet. Nach dem Belüften der Apparatur werden die Destillats- und

- 9 -

5 Rückstandsfraktionen gewogen. Die Auswertung erfolgt in
der Weise, daß der prozentuale Anteil der einzelnen
Destillatfraktionen gegen die Temperatur des Heizmantels 6
des Kurzwegverdampfers 1 aufgetragen wird.

10 Aus der Figur 2 ist der Aufbau einer Einrichtung zur Durch-
führung des erfindungsgemäßen Verfahrens ersichtlich. Er
besteht aus einem Profilrahmenschrank 53, in dem der
Vakuumpumpstand 46, die Heizthermostate 7, 26, 31 und 32
sowie Steuer-, Regel- und Versorgungseinrichtungen unter-
gebracht sind. Auf der Frontseite befinden sich die
15 Anzeigen 54 der verschiedenen Meßgeräte.

Die rechte Seitenwand 55 des Schrankes 53 ist als Montage-
wand für den Destillationsteil ausgebildet und mit den
entsprechenden Konsolen und Durchbrüchen versehen. Im
20 einzelnen sind das Vorratsgefäß 11, der Kurzwegverdampfer 1
und eine der Sammelkammern 41 erkennbar. Auch die Kühl-
falle 49 liegt außerhalb des Schrankes 53, damit sie bequem
zugänglich ist. Durch zwei Schutzbügel 56 (nur einer,
der vordere, ist sichtbar) ist der Destillationsteil gegen
25 Beschädigung geschützt.

30

35

10

Leerseite

Nummer:
Int. Cl. 3:
Anmelddetag:
Offenlegungstag:

3039487
G 01 N 25/14
18. Oktober 1980
19. Mai 1982

- 11 -
- 14 -

NACHGEREICHT

3039487

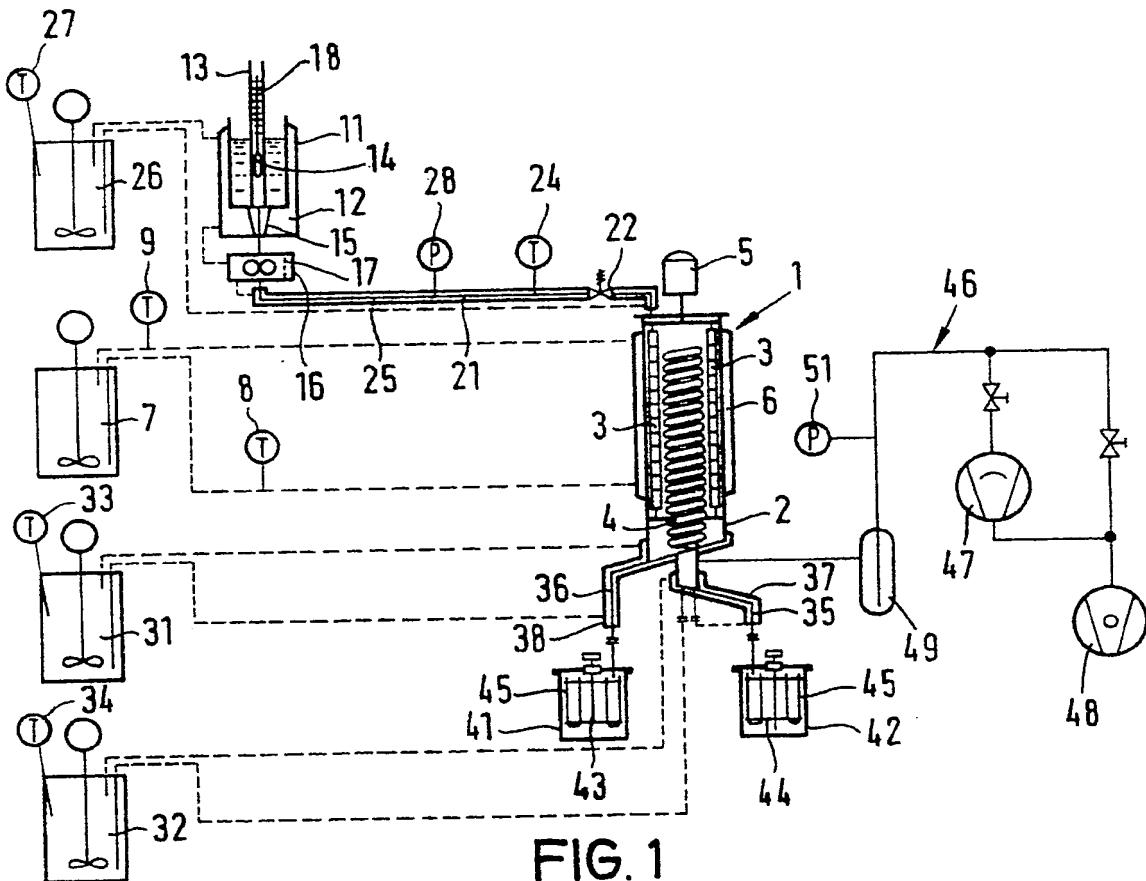


FIG. 1

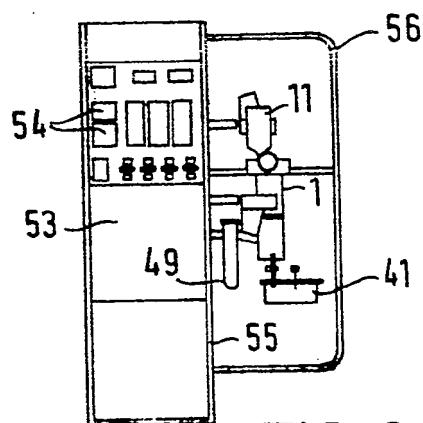


FIG. 2